

芳香族化合物の第二励起三重項状態が関与する反応と緩和

著者	川俣 康弥
号	38
学位授与番号	1422
URL	http://hdl.handle.net/10097/38300

氏名・（本籍）	かわ 川	また 俣	こう 康	や 弥
学位の種類	博	士	（理	学）
学位記番号	理博第1422号			
学位授与年月日	平成7年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻			
学位論文題目	芳香族化合物の第二励起三重項状態が関与する反応と緩和			
論文審査委員	（主査） 教授 大野 公 一	教授 安 積 徹 教授 三 上 直 彦		

論 文 目 次

第1章 序論

第2章 アントリル基を有する

スピロシクロプロパンフルオレン誘導体の光異性化機構

第3章 シアノアントリル基を有する

スピロシクロプロパンフルオレン誘導体の光異性化機構

第4章 総括

論文内容要旨

第一章 序論

光吸収により励起された分子は、いろいろな過程で緩和し励起エネルギーを失うが、これらの過程を探ることにより、分子の励起状態の物理化学的性質や反応性を明らかにすることができる。有機合成においては、励起状態の分子が関与する光化学反応での不斉合成は今後の大きな課題の一つである。選択的光励起や選択的エネルギー移動などの光化学特有の性質を生かし、巧みに反応を制御することは、きわめて意義深いことである。一方、主な有機分子の高励起三重項状態の存在は、理論的あるいは分光学的に明らかにされてきたが、その性質や緩和過程の研究は、実験の困難さゆえにまだ多くの課題が残されている。

N-もしくはO- α -アリールエチルスピロ〔シクロプロパンフルオレン〕-2-カルボキシアミドあるいはカルボキシレイト (1 \rightleftharpoons 2) に、365nm の定常光を照射したときのジアステレオ選択的光異性化反応は、分子内光増感基からフルオレニル基への T-T エネルギー移動過程が必要不可欠であると考えられる。(Figure 1) それはフルオレニル基の T_1 がシス-トランスおよびトランス-シスの光異性化反応に関与していることが報告されているからである。

アリール基の部分がフェナントリル基あるいはナフチル基であるとき、フルオレニル基の T_1 は、フェナントリル基の T_1 あるいはナフチル基の T_1 からの三重項エネルギー移動によって生成されると考えられた。高いジアステレオ選択性は、1 と 2 の異性体の配座の相違に帰着することができ、アリール基とフルオレニル基の間の軌道の重なりは、1 に対してはメチル基によって立体的に阻害されているが、2 に対しては阻害されていない。したがって、分子内光増感基からフルオレニル基への電子交換三重項エネルギー移動は、1 に対してよりも 2 に対するほうが速いと考えられる。このことは、フェナントリル基の三重項寿命が、1 よりも 2 の方がずっと短いという事実から裏付けられている。

このような光異性化反応は、光異性化の量子収量がかなり減少するものの分子内光増感基をアントリル基やシアノアントリル基に置き換えても観測された。この場合、エネルギー準位についての考察から、 T_1 ではなく分子内光増感基の第二励起三重項状態 T_2 が光異性化反応に関与していると考えられる。

本研究では、高励起三重項状態が比較的知られているアントリル基およびシアノアントリル基を分子内増感基として導入したこれらの化合物について、段階的二光子励起法によって、光異性化反応における第二励起三重項状態 T_2 の関与を直接的に証明した。また、光物理的パラメータおよび第二励起三重項状態 T_2 が関与する光異性化の量子収量を検討することにより、その反応機構が明らかになった。

第2章 アントリル基を有する

スピロシクロプロパンフルオレン誘導体の光異性化機構

分子内光増感基としてアントリル基を導入した An-1, -2 (Figure 2) においては, アントリル基からフルオレニル基への分子内三重項-三重項エネルギー移動が進行した後, 三員環が開裂して光異性化反応 ($\text{An-1} \rightleftharpoons \text{An-2}$) が進行すると推測される。ベンゼン中において, 室温で光定常状態 (365nm) に達すると, 組成比は $[\text{An-1}]/[\text{An-2}] = 95/5$ になる。このような定常状態比の大きな相違は, 立体配座に起因するもので, 反応性の大きい An-2 のほうがアントリル基とフルオレニル基の重なりがより大きい配置をとっていて, 電子交換相互作用による T-T エネルギー移動が進行しやすいためであると考えられる。

反応性のより高い An-2 の試料溶液に, 三重項増感剤の存在下段階的二光子励起により T_1 - T_2 励起を繰り返すと, An-1 が次第に生成されていくのが差スペクトルから観測された。第一励起光の照射だけでは変化は見られなかったことから, この光異性化反応における高励起三重項状態の寄与が明らかになった。また, ルビーレーザーを用いた段階的二光子励起により, T_1 - T_2 励起においてアントリル基の T_1 を再生成しない量子収量 Φ_{ET} は, An-1, -2 それぞれに対して 0.025, 0.25 と求まった。

光物理的パラメータ, Φ_{ET} および光異性化反応におけるナフタレンの T_2 消光実験の結果に基づいて反応機構を考察する上で, 次のような仮定をたてた。

1. アントラセン類では, 内部転換は無視できる。
2. 異性体の 1 と 2 で T_1 - T_2 エネルギーギャップが等しい。
3. An-1 では An-2 よりもエネルギー移動速度がずっと小さい。
4. 反応時におけるフルオレニル基の分子構造は, An-1, -2 で変化がない。
5. 逆エネルギー移動速度は An-2 の方が大きい。
6. An-1 では逆エネルギー移動がほとんど生じない。

これらの仮定のもとに最適化された光異性化の速度パラメータから, 次のような結論が得られた。

(I) An-1, -2 における光異性化量子収量の値の大きな相違は, エネルギー移動速度の値の大きな違いによるものである。

(II) フルオレニル基の T_1 からアントリル基への逆エネルギー移動は, An-2 においてはフルオレニル基の T_1 の支配的な失活過程であるが, An-1 の場合は無視できる。

(III) フルオレニル基の T_1 における反応効率率は, An-1 の方が An-2 よりも大きい。

第3章 シアノアントリル基を有する

スピロシクロプロパンフルオレン誘導体の光異性化機構

分子内光増感基としてシアノアントリル基を導入した CA-1, -2 (Figure 3) でもこれまでと同様な機構で光異性化反応が進行している。シアノアントリル基では, S_1 よりも T_2 がかなり高エネルギーに位置しているために項間交差量子収量が小さくなっていて, S_0 - S_1 励起による光異

性化の速度は、An-1, -2の場合と比較してかなり小さくなっている。

反応性のより高いCA-2の試料溶液に、先と同様に、三重項増感剤の存在下段階的二光子励起により T_1-T_2 励起を繰り返すと、CA-1が次第に生成されていくのが差スペクトルから観測され、この光異性化反応でも高励起三重項状態の寄与が明らかにされた。CA-1, -2の低波数領域での $T-T$ 吸収強度が大きく、第二励起光の光吸収量が多いために、An-1, -2の場合と比較して反応性が高いことも確認された。また、ルビーレーザーを用いた段階的二光子励起により、 T_1-T_2 励起においてアントリル基の T_1 を再生成しない量子収量 Φ_{ET} は、CA-1, -2それぞれに対して0.020, 0.19と求まった。

ところで、CA-1, -2では項間交差量子収量が小さいために、 S_0-S_1 励起で光異性化の量子収量のナフタレン濃度効果を調べるのは困難であるので、 T_1-T_2 励起において T_1 を再生成しない量子収量 Φ_{ET} のナフタレン濃度効果を調べた。光物理的パラメータ、 Φ_{ET} におけるナフタレン濃度効果およびAn-1, -2における反応機構の結果に基づいて、次のような仮定をたてた。

1. 反応時におけるフルオレニル基の分子構造は、CA-1, -2で変化がない。
2. CA-2では発色団どうしの軌道の重なりが大きいので、フルオレニル基の T_1 における反応以外の失活の速度定数がCA-1の場合と比較大きい。
3. フルオレニル基における反応効率は、An-1, -2のそれぞれの場合と等しい。
4. CA-1ではCA-2よりもエネルギー移動速度がずっと小さい。

このようにして求められたCA-1, 2の光異性化の速度パラメータと前章の結果から、以下のようなことがわかった。

(I) 光異性化の量子収量の異性体間における大きな相違は、エネルギー移動速度の大きな違いによるものである。

(II) フルオレニル基の T_1 からの逆エネルギー移動は、An-2, CA-2ではフルオレニル基の支配的な失活過程であるが、An-1, CA-1では無視できる。

(III) CA-2の逆エネルギー移動効率は、An-2の値とほぼ等しいので、CA-2およびAn-2の立体配座は類似していると考えられる。

(IV) 電子吸引基であるシアノ基を分子内光増感基のアントリル基に導入することにより電子分布は広がったが、密度は減少した。したがって、発色団どうしの軌道の重なりは、シアノ基導入前よりも弱くなりエネルギー移動効率は減少した。

(V) シアノ基を導入することにより光吸収量は多くなったが、光異性化反応効率は減少した。

第4章 総括

本研究で得られた結論をまとめた。

Figure 1.

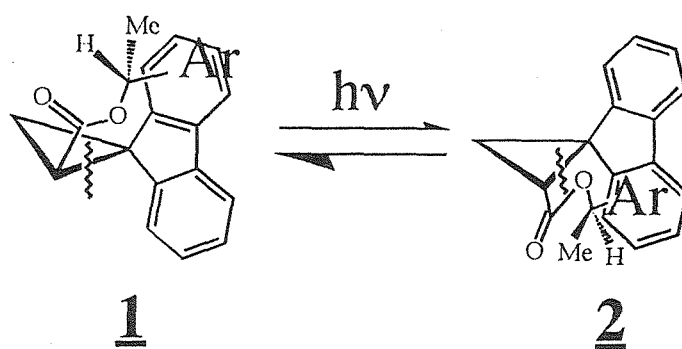


Figure 2.

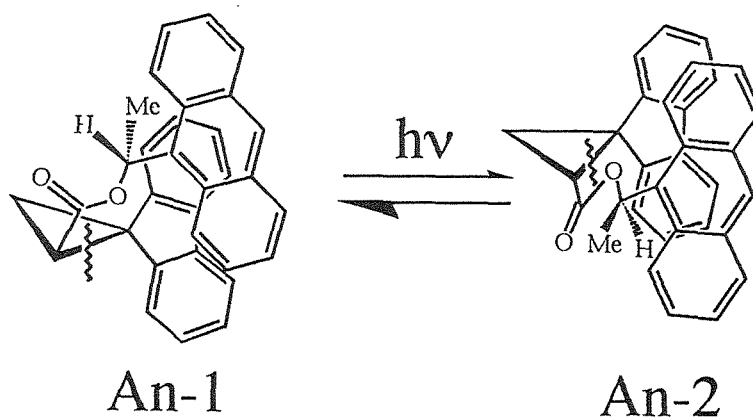
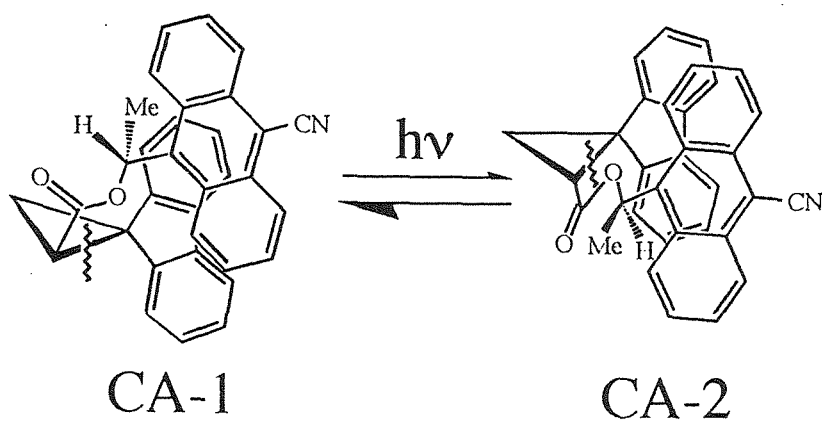


Figure 3.



論文審査の結果の要旨

光を吸収した分子は種々の緩和過程で励起エネルギーを失うが、これらの過程を調べることで、分子の励起状態の物理化学的反応性を明らかにすることができる。また、有機化学においては、励起状態の分子が関与する光化学反応を利用した不斉合成が重要な課題となっている。一方、有機分子の高い励起三重項状態が関係する緩和過程について、理論あるいは分光実験による研究がなされているが、主要ないくつかの有機分子を除き、実験上の困難もあいまって、多くの課題が未解決のままである。論文提出者は、アントラセン環をもつ2種類のフルオレン誘導体について、光化学的研究を行い、段階的2光子励起法によって、光異性化反応における第二励起三重項状態の関与を直接に証明した。また、光物理的パラメータおよび第二励起三重項状態が関与する光異性化の量子収量を検討することにより、その反応機構を解明した。本論文は、4章からなる。

第1章では、本論文の研究の背景と研究目的について記述している。

第2章では、フルオレン誘導体に分子内光増感基としてアントリル基を導入した化合物について、的確な仮定のもとに光異性化の速度パラメータを最適化することにより、それぞれの異性体における光異性化の量子収量の顕著な相違は、エネルギー移動速度の大きな違いによるものであり、また、フルオレニル基からアントリル基への逆エネルギー移動は、エネルギー移動しやすい方の異性体において、フルオレニル基の三重項の支配的な失活過程となっていることを明らかにした。第3章では、第二励起三重項状態が第一励起一重項状態よりもかなり高エネルギーに位置するシアノアントリル基をフルオレン誘導体に導入した化合物について、 T_1-T_n 励起 ($n \geq 2$) における第二励起三重項状態のナフタレンによる消光を過渡吸収により直接観測し、光異性化の速度パラメータを評価した。この場合も、アントリル基を導入した場合と同様の反応機構で光異性化反応が進行し、シアノ基を分子内光増感基に導入すると、光吸収量は増加するが、光異性化反応効率は減少することを示した。

最後に、第4章では本論文の総括を行っている。

以上、本論文はアントラセン環をもつ2種類のフルオレン誘導体の励起状態について、分光学的手法を駆使してその緩和過程を解析し、光異性化の機構を明らかにした結果をまとめたものであり、論文提出者はこの方面の研究において重要な貢献をしたものとして高く評価される。また、論文提出者は、独自の立場から自立して研究を進める資質と学識を備えていると判定できる。よって、川俣康弥提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。